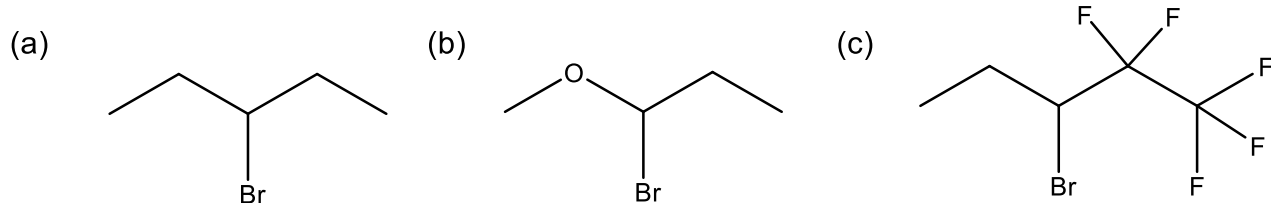


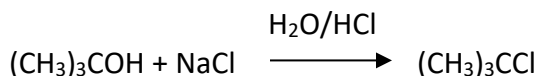
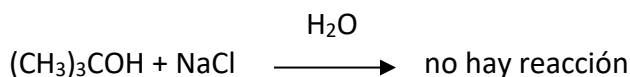


Taller de Sustitución y Eliminación

- (a) ¿Qué se entiende por basicidad y nucleofilia?
(b) ¿Cómo se puede determinar la basicidad y la nucleofilia de los reactivos?
- Ordene a los siguientes iones en forma decreciente de aptitud como grupos salientes en las sustituciones nucleofílicas; (consulte una tabla de pK_b 's si es preciso):
a) HO^{-1} b) Cl^{-1} c) NH_2 d) $\text{CH}_3\text{COO}^{-1}$ e) $\text{CH}_3\text{-O}^{-1}$ f) $\text{CH}_3\text{CH}_2^{-1}$
- En forma similar a la pregunta anterior, compare la "capacidad de salida" de las siguientes especies en las sustituciones nucleofílicas:
a) H_2O , NH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ b) CH_3OH y NH_3 vs. RCOO^{-1}
c) HO^{-1} vs. H_2O ; NH_3 vs. NH_2^{-} ; CH_3O^{-1} vs. CH_3OH ; CH_3COOH vs. $\text{CH}_3\text{COO}^{-1}$
- ¿Cuál de las moléculas siguientes se ionizará más rápidamente bajo condiciones polares? ¿Por qué? ¿Cuál se ioniza con menos rapidez? ¿Por qué?



- Indique qué reactivo de cada par es de esperar que sea más nucleófilo frente al CH_3Br en etanol:
a) CH_3OH o CH_3SH b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ o $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^{-1}$
- Sugiera una explicación para los siguientes resultados:



- Una solución acuosa y concentrada de ácido bromhídrico reacciona con el 1-propanol para formar el 1-bromopropano, pero no sucede así cuando se emplea una solución acuosa y concentrada de bromuro de sodio. Proporcione una explicación para el comportamiento del 1-propanol frente al HBr y al NaBr ilustrándola con las ecuaciones pertinentes.



8. Cuando el alcohol ter butilico reacciona con HCl o HBr, la velocidad de reacción es la misma. Sin embargo, si se utiliza una mezcla equimolar de HCl y HBr, el bromuro de ter butilo es el producto mayoritario, mientras que el cloruro de ter butilo es el producto minoritario. Explique estos resultados.

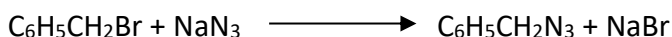
9. Dé una explicación mecanística al hecho de que el tratamiento del 3 metil-2-butanol o del 2,2-dimetil-2-propanol con HCl acuoso y caliente conduzca principalmente al 2-cloro-2-metilbutano.

10. Formule el mecanismo estereoquímica-electrónico para las siguientes reacciones, indicando la estereoquímica de los compuestos obtenidos:

a) (S)-2-bromobutano con ion cianuro ^-CN (Reacción $\text{S}_{\text{N}}2$)

b) (S)-3-bromo-3-metilhexano con agua (Reacción $\text{S}_{\text{N}}1$)

11. a reacción del bromuro de bencilo (α -bromotolueno) con el ion azida (N_3^-), nucleófilo, sigue el mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$:



a) Escriba la expresión de la velocidad esperada para la reacción.

b) ¿Cómo cambiaría la velocidad de la reacción si se doblara la concentración de azida?

c) ¿Cómo cambiaría la velocidad de la reacción si se doblara simultáneamente las concentraciones de azida y bromuro de bencilo?

d) Haga un diagrama de energía para la reacción, indicando cada una de sus partes.

12. La solvólisis del bromuro de 1-feniletilo ópticamente activo con metanol (metanólisis) transcurre con un 27 por 100 de inversión, mientras que la correspondiente solvólisis con agua (hidrólisis) lo hace con sólo cerca de un 17 por 100 de inversión. Explique el efecto del disolvente sobre la estereoquímica de la reacción.

13. Explique ¿Por qué el cloruro de bencilo reacciona 120 veces más rápido que el cloruro de etilo cuando ambos reaccionan con hidróxido de sodio, esquematice mediante orbitales moleculares el estado de transición?

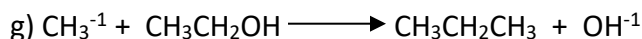
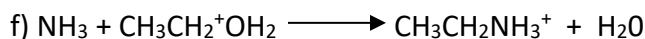
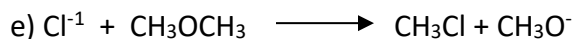
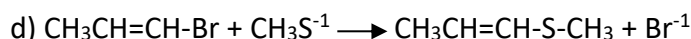
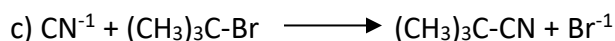
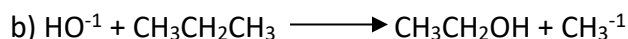
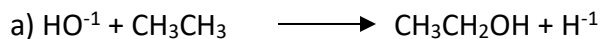
14. En etanol al 80% y a 55°C, el bromuro de isopropilo reacciona con el ion hidróxido de acuerdo con la siguiente ecuación cinética, en la que la velocidad se expresa como moles por litro por segundo.

$$\text{Velocidad} = 4.7 \cdot 10^{-5} [\text{R-X}] [\text{OH}^{-1}] + 0.24 \cdot 10^{-5} [\text{R-X}]$$

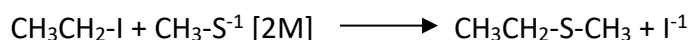
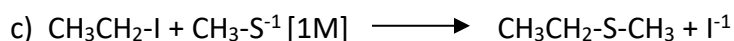
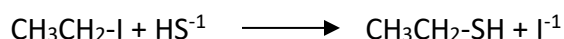
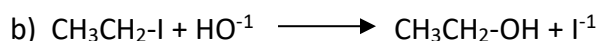
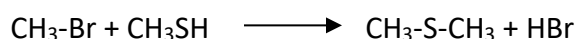
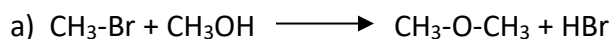
¿Qué porcentaje del bromuro de isopropilo reacciona mediante el mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ cuando la concentración de $[\text{OH}^{-1}]$ es 0.01molar?



15. Enseguida hay una lista de varias reacciones hipotéticas de sustitución nucleofílica. Ninguna tiene aplicaciones para síntesis orgánica, ya que el producto indicado no se forma en cantidades apreciables. En cada caso, explique la falla de la reacción.



16. ¿Qué reacción $\text{S}_{\text{N}}2$ de cada par se podría esperar que ocurriese más rápidamente? Explique su respuesta.



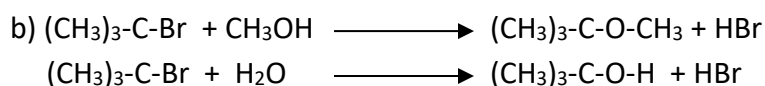
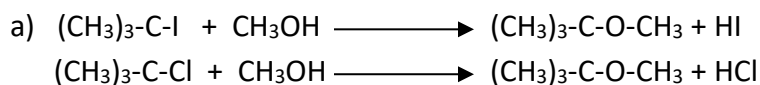
17. Al tratar el 3,3-dimetil-2-butanol con ácido fosfórico al 85% y 100°C se obtienen productos de eliminación que corresponden a 3 alquenos diferentes; con los rendimientos de 0.4% 20% y 80%. Escriba la reacción química de formación de los 3 alquenos, indicando en cada uno de ellos los rendimientos que se dan y explique la elección de los rendimientos.

18. Dé una explicación para el hecho de que la reacción del 2 bromo 1 fenilpropano con etóxido sódico en etanol conduzca sólo a 1 fenilpropeno, y no a 3 fenilpropeno.

19. Se hacen reaccionar: (1R,2S) 1-bromo-1,2-difenilpropano con etóxido de potasio. Formule el mecanismo electrónico-estereoquímica en forma tri-dimensional y explique brevemente la estereoquímica de la eliminación (E2) anti.

Una evidencia experimental que apoya el mecanismo E2 es el llamado efecto isotópico cinético. Explique en que consiste.

20. ¿Qué reacción S_N1 de cada par se podría esperar que ocurriese más rápidamente? Explique su respuesta.



21. Indique cómo afecta cada uno de los siguientes factores a

a. una reacción S_N1 .

b. una reacción S_N2 .

1. la estructura del haluro de alquilo

3. la concentración del nucleófilo

2. la reactividad del nucleófilo

4. el disolvente

22. ¿Cuál especie de los siguientes pares es mejor nucleófilo en metanol?

a. $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^{-1}$

c. H_2O o H_2S

e. I^{-1} o Br^{-1}

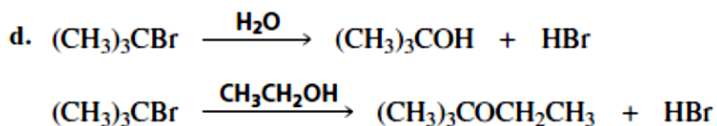
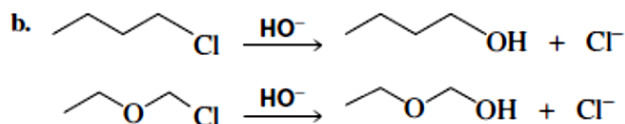
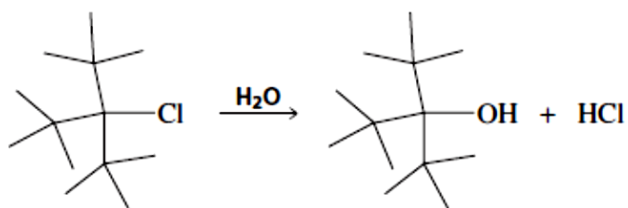
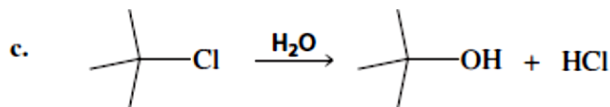
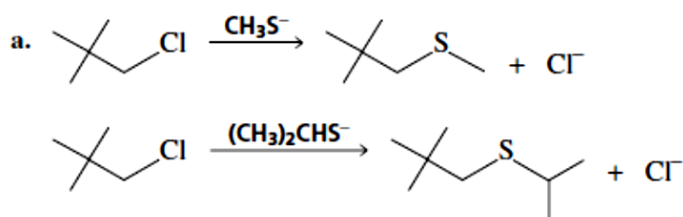
b. NH_3 o H_2O

d. HO^{-1} o HS^{-1}

f. Cl^{-1} o Br^{-1}

23. ¿Esperaría usted que el ion metóxido fuera un mejor nucleófilo si se disolviera en CH_3OH o si se disolviera en sulfóxido de dimetilo (DMSO)? ¿Por qué?

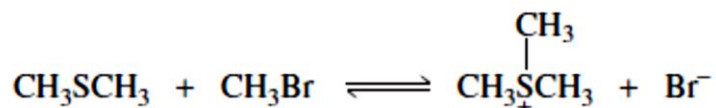
24. ¿Cuál reacción de cada uno de los pares siguientes será más rápida?



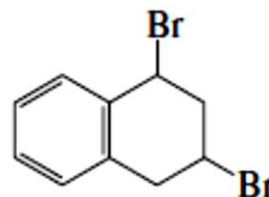


25. La reacción de un cloruro de alquilo con yoduro de potasio se efectúa, por lo general, en acetona para maximizar la cantidad de yoduro de alquilo que se forma. ¿Por qué el disolvente aumenta el rendimiento de yoduro de alquilo? (Sugerencia: el yoduro de potasio es soluble en acetona, pero el cloruro de potasio no).

26. ¿En cuál disolvente estaría más desplazado hacia la derecha el equilibrio de la siguiente reacción SN2, en etanol o en éter dietílico?

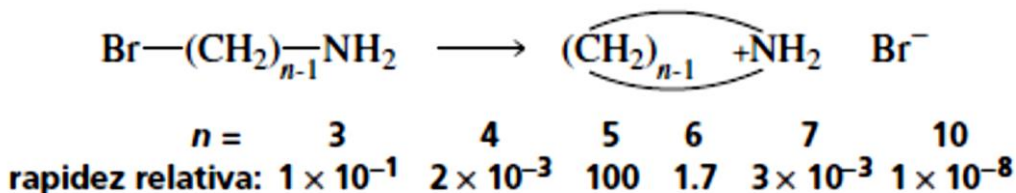


27. Sólo se obtiene un bromoéter (sin tener en cuenta los estereoisómeros) de la reacción entre metanol y el siguiente dihaluro de alquilo: Indicar la estructura del éter.

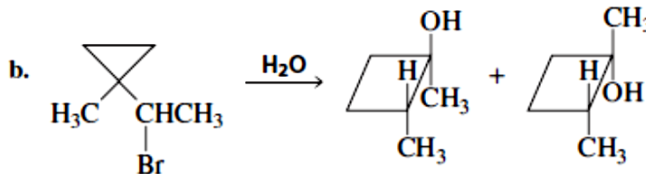
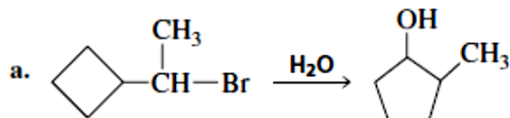


28. Cuando se disuelven cantidades equivalentes de bromuro de metilo y yoduro de sodio en metanol, la concentración del ion yoduro disminuye con rapidez y después regresa a su concentración original. Explique esta observación.

29. La constante de rapidez de una reacción intramolecular sólo depende del tamaño del anillo (n) que se forma. Explique la rapidez relativa de formación de los iones de amonio secundario.



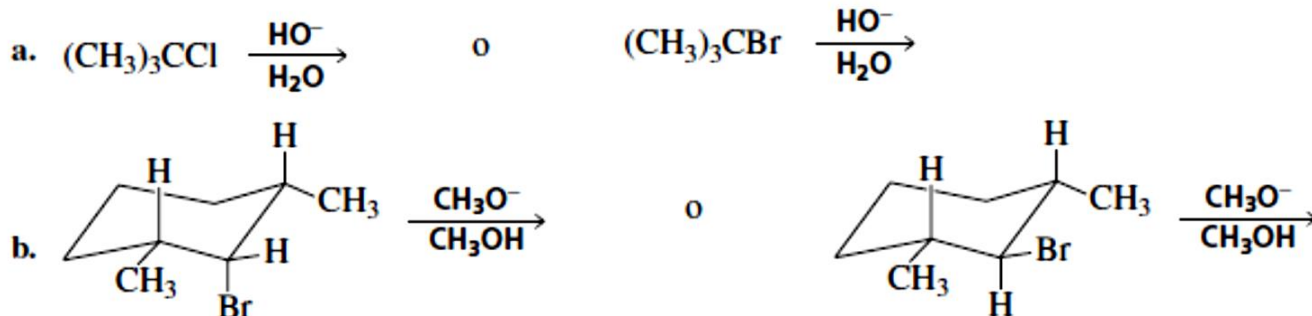
30. Proponga un mecanismo para cada una de las reacciones siguientes:



31. ¿Cuál de los siguientes compuestos reaccionará con más rapidez en una reacción SN1: el cis-1-bromo-4-terc-butilciclohexano o el trans-1-bromo-4-terc-butilciclohexano?



32. ¿Cuál reactivo de cada uno de los pares siguientes tendrá una reacción de eliminación más rápida? Explique su selección.



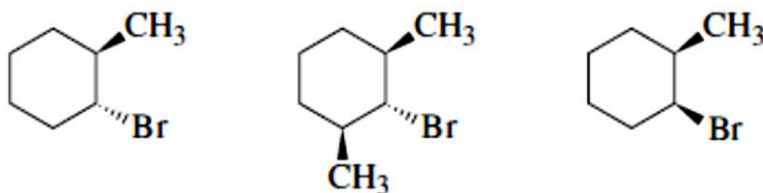
33. En cada una de las reacciones siguientes, indique el producto principal de eliminación; si el producto puede existir como estereoisómeros, indique cuál de ellos se obtiene con mayor rendimiento.

- (R)-2-bromohexano + alta concentración de HO^-
- (R)-2-bromohexano + H_2O
- trans-1-cloro-2-metilciclohexano + concentración alta de CH_3O^-
- trans-1-cloro-2-metilciclohexano + CH_3OH

34. Indique cuál de los compuestos de cada par dará una relación mayor de producto de sustitución entre el producto de eliminación al reaccionar con bromuro de isopropilo:

- ion etóxido o ion terc-butóxido
- Cl^- o Br^-
- ^-OCN o ^-SCN
- CH_3S^- o CH_3O^-

35. Ordene los siguientes compuestos por reactividad decreciente en reacciones E2:



36. a. Indique las estructuras de los productos obtenidos en la reacción de cada enantiómero del cis-1-cloro-2-isopropilciclopentano con una concentración alta de metóxido de sodio en metanol.

b. Esos productos ¿son ópticamente activos?

c. ¿En qué difieren los productos si el material de partida fuera el isómero trans? ¿Son todos esos productos ópticamente activos?

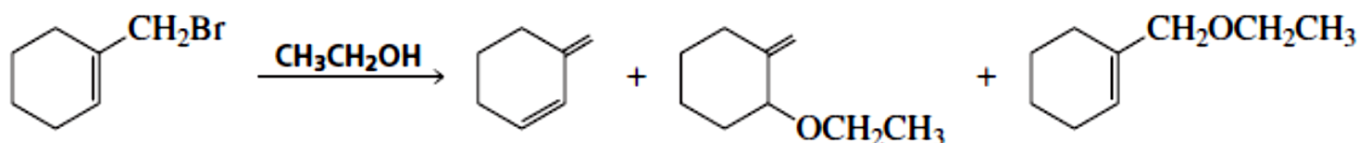
d. Los enantiómeros cis o los enantiómeros trans ¿formarán productos de sustitución con más rapidez?

e. Los enantiómeros cis o los enantiómeros trans ¿formarán productos de eliminación con mayor rapidez?

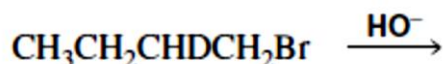
37. El cis-1-bromo-4-terc-butilciclohexano y el trans-1-bromo-4-terc-butilciclohexano reaccionan con etóxido de sodio en etanol y forman 4-terc-butilciclohexeno. Explique por qué el isómero cis reacciona con mucha mayor rapidez que el isómero trans.



38. Cuando el compuesto siguiente se somete a solvólisis en etanol se obtienen tres productos. Proponga un mecanismo que explique la formación de esos productos.

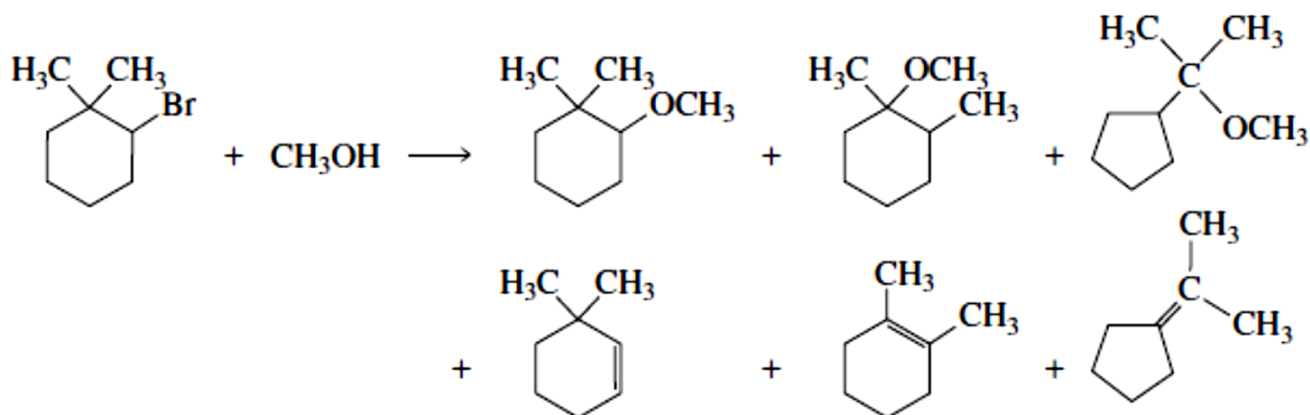


39. En la siguiente reacción de eliminación E2 se obtienen dos productos:



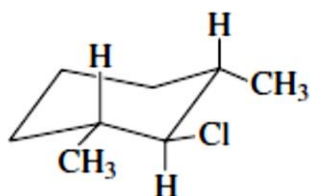
- ¿Cuáles son los productos de eliminación?
- ¿Cuál se forma con mayor rendimiento? Explique por qué.

40. En la siguiente reacción se forman tres productos de sustitución y tres de eliminación:



Explique la formación de estos productos.

41. Sólo se forma un producto cuando el estereoisómero del 2-cloro-1,3-dimetilciclohexano reacciona con ion metóxido en un disolvente que favorezca reacciones $\text{S}_{\text{N}}2/\text{E}2$:



Cuando el mismo compuesto reacciona con ion metóxido en un disolvente que favorezca las reacciones $\text{S}_{\text{N}}1/\text{E}1$, se forman doce productos. Identifique los productos que se forman bajo los dos conjuntos de condiciones.